

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-281004

(43)Date of publication of application : 29.10.1996

(51)Int.Cl.

B01D 15/00
B01J 20/20
B01J 20/34
// C01B 31/10

(21)Application number : 07-083595

(71)Applicant : I H I PLANTEC:KK
COSMO SEKIYU GAS KK
COSMO ENG KK
KAWAI TOSHINAGA

(22)Date of filing : 10.04.1995

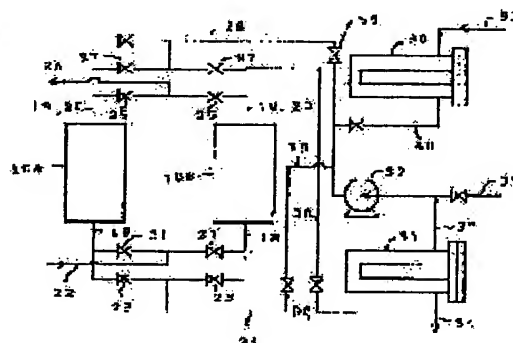
(72)Inventor : KAWAI TOSHINAGA
SUZUKI KENICHIRO
TAMEI MICHIO
TAKEISHI HIDEO
TOMURA SHIGEO
NISHIZUKA SHIRO

(54) DEVICE FOR REMOVING LUBRICANT IN LIQUEFIED GAS

(57)Abstract:

PURPOSE: To effectively remove lubricant contained in liquefied gas by packing a packed bed with which the liquefied gas is brought into contact with active carbon in which the diameter of narrow pores and the ratio of the volume of the narrow pores to the total narrow pore volume of the packed bed each have specified values.

CONSTITUTION: A packed bed with which liquefied gas is brought into contact is packed with active carbon in which the diameter of narrow pores thereof is in the range of 50-500 angstrome and the ratio of the volume thereof to the total narrow pore volume of the packed bed is $\geq 5\%$ LP gas containing lubricant enters an adsorption tower 10A from a LP gas introducing line 22, and comes into contact with the active carbon to adsorb and remove the lubricant, and is discharged from a LP gas discharge line 26. On the other hand, steam or gaseous nitrogen is heated by a regenerating gas heater 30 and fed into an adsorption tower 10B from a regenerating gas introducing line 28. The active carbon which has adsorbed the lubricant in the adsorption tower 10B is deprived of the lubricant by bringing the regenerating gas of high temperature into contact with it, and the regenerating gas is cooled by a cooler 31 and is discharged from a drain withdrawal line 36 as mixed drain of condensate (or gaseous nitrogen) and the lubricant.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

20.05.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2851559

[Date of registration] 13.11.1998

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-281004

(43) 公開日 平成8年(1996)10月29日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 15/00			B 0 1 D 15/00	K
				G
B 0 1 J 20/20			B 0 1 J 20/20	B
20/34			20/34	B
// C 0 1 B 31/10			C 0 1 B 31/10	
審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 6 頁)				

(21) 出願番号 特願平7-83595
 (22) 出願日 平成7年(1995)4月10日

(71) 出願人 592138101
 株式会社アイ・エイチ・アイ プランテック
 東京都中央区八重洲2丁目9番7号
 (71) 出願人 595051876
 コスモ石油ガス株式会社
 東京都中央区八重洲二丁目4番1号
 (71) 出願人 591027237
 コスモエンジニアリング株式会社
 大阪府大阪市中央区島之内1丁目20番19号
 (74) 代理人 弁理士 絹谷 信雄

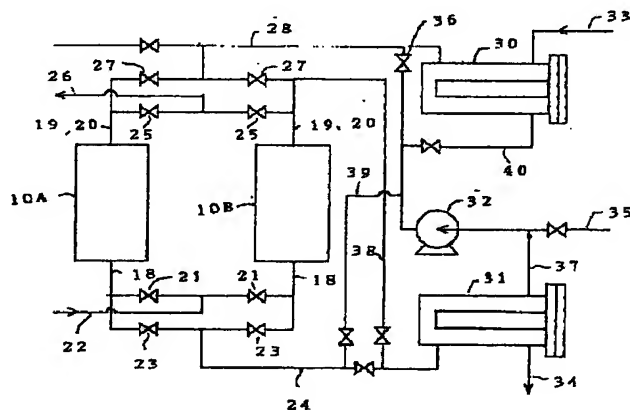
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液化ガス中の潤滑油の除去装置

(57) 【要約】

【目的】 L P ガス等の液化ガス中に含まれる潤滑油を吸着除去できる適正な活性炭特性を選定し、これを用いて液化ガス中の潤滑油を効率よく除去できる液化ガス中の潤滑油の除去装置を提供する。

【構成】 液化ガス中の潤滑油を除去する除去装置において、液化ガスと接触させる充填層に、細孔径が50～500オングストロームの範囲にあり、その細孔容積が全細孔容積の5%以上の活性炭を充填したことを特徴としている。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 液化ガス中の潤滑油を除去する除去装置において、液化ガスと接触させる充填層に、細孔径が 50～500 オングストロームの範囲にあり、その細孔容積が全細孔容積の 5% 以上の活性炭を充填したことを特徴とする液化ガス中の潤滑油の除去装置。

【請求項 2】 活性炭は、褐炭或いはくるみがらを原料とし、これを水蒸気で賦活させたものからなる請求項 1 記載の液化ガス中の潤滑油の除去装置。

【請求項 3】 活性炭を充填した吸着塔を複数並列に設けると共にこの吸着塔に交互に液化ガスを流し、液化ガスを流していない側の吸着塔を高温の再生ガスで再生する請求項 1 記載の液化ガス中の潤滑油の除去装置。

【請求項 4】 再生後の吸着塔を冷却する工程を含む請求項 3 記載の液化ガス中の潤滑油の除去装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、LP ガスなどの液化ガス中に含まれる潤滑油を除去する液化ガス中の潤滑油の除去装置に係り、特に活性炭を用いて液化ガス中の潤滑油を除去する液化ガス中の潤滑油の除去装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 LP ガスなどの液化ガスは、近年利用分野が多様化したため、品質管理の重要性が高まっている。特に輸入 LP ガス中の微量の不純物は多岐にわたるが、日本市場に適した品質にするためには、輸入後の LP ガスを再処理したり、精製したりして品質の向上を行わなければならない。輸入 LP ガス中の多種の不純物はその成分について一定の基準があるが、蒸発しない成分（残渣）は一般にその成分を特定していない。しかしながらこれを極限除去することにより、高品質の LP ガスが得られる。特に油分はその含有量からも分離除去する必要が生じている。

【0003】 従来、さほどに分離に困難を伴わない水分の除去にはデカンターなどが使用される。不飽和化合物や硫黄分も一般には合成ゼオライトで十分除去されるが、液化ガス、特に LP ガス中に混入する圧縮機等の潤滑油は、その成分が巨大な分子径をもつ高分子量炭化水素であり、従来の吸着剤では、細孔が小さすぎ除去できない。従って大量の LP ガス中の潤滑油の除去はなされずに放置されてきた。

【0004】 ところで、特に LP ガス中の微量の潤滑油が問題視されているのは、LP ガスは一般に蒸発させガス状にして使用するが、蒸発装置（熱交換器）にこの蒸発しない潤滑油が付着することである。これらの装置やタンクを繰り返し使用すれば、残渣油の量も多量となり、蒸発装置の伝熱効率を阻害するだけでなく、設備のオーバーホール（洗浄）に莫大な経費を要する結果になる。またこれらの残渣油が間欠的にガスに随伴される

と、流量計で測定制御している場合には誤差を発生させる原因となる。LP ガスを熱量の調整に使用している場合には、製造ガスの発熱量が仕様に合わないものとなる。また原料として使用する場合は、反応の際の触媒毒、エアゾル原料としては、異臭の原因等が挙げられる。

【0005】 このような LP ガス中の油分を除去するために、従来は予め原料の LP ガスをガス化し、油分を分離してから LP ガスを再液化していたが、再液化は使用する圧縮機の動力消費が大きく、極めて不経済であり、大規模な処理には向かない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 上記の潤滑油分は一般に沸点 350～450℃ であり、炭素数 25～50 で濃度は 10 ppm 以下であることが分かっている。これを吸着除去するためには、LP ガスより潤滑油を選択的に吸着する吸着剤が必要であり、これにより最も経済的な LP ガス精製が可能となる。

【0007】 やしがら活性炭は直鎖系のパラフィン類（炭素数 20～40）が LP ガス中に 10 ppm の濃度で存在すれば、10%（重量%）以上も吸着することは知られている。

【0008】 しかしながら、潤滑油は、本発明者らの実験では、意外にも全く吸着しない。一方合成ゼオライトや活性アルミナ、シリカゲル、活性白土、イオン交換樹脂等を使用しても LP ガス中の潤滑油は吸着されない。

【0009】 しかしながら、活性炭のなかで、くるみから活性炭や褐炭系活性炭は、吸着量は少ないが潤滑油を完全吸着することが判明した。この活性炭の表面積は 1200 m² / g であり、吸着しないやしがら炭も同程度の表面積をもつことから表面積は潤滑油吸着剤の選定の基準にならないことが明かになった。

【0010】 両活性炭の物理的特性値を比較したが差異はなかった。しかし、一般に使われる水銀圧入法により結晶の細孔構造を観測したところ、くるみ炭には孔径が 20～40 オングストロームの細孔の他に、100 オングストローム付近の細孔が存在することが判明した。従ってこの 100 オングストローム付近に細孔の存在する活性炭の選択が最も吸着に有望であることが分かった。

【0011】 本発明者らは、上記活性炭のもつ分子ふるい効果が、常識と異なる活性炭の潤滑油吸着特性を示す要因であることをつきとめ、本発明をなすに至ったものであり、その目的は、LP ガス等の液化ガス中に含まれる潤滑油を吸着除去できる適正な活性炭特性を選定し、これを用いて液化ガス中の潤滑油を効率よく除去できる液化ガス中の潤滑油の除去装置を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するために請求項 1 の発明は、液化ガス中の潤滑油を除去する除去装置において、液化ガスと接触させる充填層に、細孔

径が50～500オングストロームの範囲にあり、その細孔容積が全細孔容積の5%以上の活性炭を充填したことを特徴とする液化ガス中の潤滑油の除去装置である。

【0013】請求項2の発明は、活性炭は、褐炭或いはくもみがらを原料とし、これを水蒸気等で賦活させたものからなる請求項1記載の液化ガス中の潤滑油の除去装置である。

【0014】請求項3の発明は、活性炭を充填した吸着塔を複数並列に設けると共にこの吸着塔に交互に液化ガスを流し、液化ガスを流していない側の吸着塔を高温の再生ガスで再生する請求項1記載の液化ガス中の潤滑油の除去装置である。

【0015】請求項4の発明は、再生後の吸着塔を冷却する工程を含む請求項3記載の液化ガス中の潤滑油の除去装置である。

【0016】

【作用】上記構成によれば、先ず活性炭は、二元（層状）細孔構造をもち、その細孔分布は、マクロ孔（1000オングストローム以上）、メソ孔（15～1000オングストローム）、ミクロ孔（15オングストローム以下）と広い範囲に分布しているが、沸点350～450℃、炭素数25～50の液化ガス中の潤滑油では、活性炭のメソ孔が吸着に有効であり、特に細孔径で、50～500オングストロームの範囲が特に有効であり、その細孔容積が全細孔容積の5%以上であれば良好に吸着できる。

【0017】この全細孔容積分布の測定は一般に使われる水銀圧入法と窒素吸着法の両者を併用して測定を行った。

【0018】本発明では、上述した細孔の範囲の活性炭を吸着塔に充填し、この吸着塔にLPガス等の液化ガスを流すことで、吸着処理を行う。

【0019】この際、LPガスの塔内流速を比較的低速で流す。最適には、1cm/sec以下の流速で通過させる。吸着塔の高さ2～5mの範囲で設計し、塔径は処理LPガス量と流速により決定される。この吸着塔は、LPガス中の潤滑油量によって異なるが、最低数時間、最高数カ月間の処理能力をもつように設計するのが一般的である。

【0020】吸着単位重量当たりの潤滑油吸着量は比較的小さいので活性炭の量が大きくなるため、活性炭を廃棄交換するとその量は膨大になり不経済となる。

【0021】そこで、本発明では、吸着終了後の活性炭を高温加熱再生を行い、次の吸着工程のために準備する工程を包含する。

【0022】活性炭の再生は、一般的には水蒸気を使用し、潤滑油の沸点温度付近に加熱する。

【0023】このガスを1～3時間通過させ吸着油分を完全脱離する。

【0024】また高温加熱を終了した活性炭層は冷却さ

せる。この冷却は、塔が自然放冷するのを待っていては時間がかかり過ぎるため、LPガスを塔底より少量注入し、LPガスの蒸発潜熱で急速に冷却すると同時に、気化ガスを冷却用熱交換器と活性炭層の間を循環させる冷却工程を包含する。この冷却工程終了後、塔内にLPガスが充填され次の吸着工程のために待機する。

【0025】本発明は、上記の構成により、これまで実現困難であったLPガス中の潤滑油を、連続的に0.1ppm以下に減少させることが容易となり、しかも小型の吸着装置で実施することができるものである。

【0026】このように本発明は、LPガス中に存在する微量の不揮発性油分の分離に吸着法を利用するためのものであり、分子径の比較的大きい高分子量炭化水素を除去するために、従来の活性炭吸着法の長所を考慮に入れながら、その欠点を克服することを技術課題として鋭意研究を重ねた結果完成したものである。

【0027】即ち、公知の蒸留法や蒸発法では成分がLPガスなので、僅かの潤滑油を残渣として分離するには、LPガスの全量を蒸発させる必要があり、さらにもとの液状にするには、莫大な電力を必要とし大量に処理するには、極めて不経済である。吸着操作ではこの点油分のみを選択的に吸着するので好都合であり省エネ的である。

【0028】油分の除去には、従来炭素数に比例して吸着量が増加する活性炭が有利とされてきた。しかしながら、この常識に反してLPガス中の油分は吸着されない。これはLPガス中の油分は主として製造工程や、輸送工程で混入する圧縮機の潤滑油が混入したもので、分子径が50オングストローム程度と予想される高分子量炭化水素が使用されており、しかも数万の異性体が存在する。従って従来の考え方で有効とされる表面積の発達したやしがら炭や、木質系、石炭系、ピッチ系の活性炭では、細孔径が20～40オングストロームなのでほとんど潤滑油は吸着されない。

【0029】この欠点を補うため細孔径の大きな活性炭の選定が重要であり、市販の各種の活性炭をさらに薬剤処理し細孔を広げる実験をした。結果として、やしがら炭を塩化亜鉛、カセイソーダにてさらに細孔を発達させても、多少の吸着の改善が認められる程度で実用にならない。

【0030】ピッチ系、歴世炭の活性炭をさらに限界まで水蒸気賦活しても同様であった。

【0031】従って次のような結論に達した。

【0032】製品として市販される活性炭の20～50オングストロームの細孔を、潤滑油の分子径以上に拡大することは不可能であり、最初からこの付近に細孔をもつ材料を原料にした活性炭の採用が最適である。

【0033】上記活性炭の潤滑油吸着量は、原料LPガス中に10ppm以下で存在する潤滑油に対して数パーセント吸着する活性炭は、褐炭を原料とする水蒸気賦活

炭であり、本活性炭は50～500オングストロームに対して十分な細孔を有することを発見した。従ってLPガスの処理量が多量になる場合でも、吸着工程と吸着剤再生工程を繰り返せば、吸着装置はさほど大型化する必要がないので十分経済的な活性炭吸着システムが提供できる。

【0034】具体的には複数個設置した吸着塔に、褐炭を原料とする水蒸気賦活性炭を充填し、一つの吸着塔には、LPガスを通過させて潤滑油の吸着除去を行い、他塔では水蒸気或いは窒素ガスを加熱器により500℃程度に加熱し、吸着方向と逆方向より通過させ、活性炭を再生する。数時間の加熱工程終了をした後に、層の冷却を行う。通常窒素ガスを塔と冷却熱交換器の間を循環させて行うが、LPガスを気化させて循環させてもよい。LPガスの使用は蒸発潜熱により急速な冷却が可能となる。

【0035】また本発明は連続的にLPガスを処理精製するため、各工程（吸着、液抜き、加熱、冷却、液充填）を手動操作または自動で稼働させることができる。

【0036】

【実施例】以下、本発明の一実施例を添付図面に基づいて詳述する。

【0037】先ず、本発明の活性炭について説明する。

【0038】図1は、各種の活性炭による潤滑油の吸着能力の比較であり、△はピッチ系、やしがら炭、○は、歴世炭系、□はくるみ炭、二重丸は褐炭系である。

【0039】この図1においては、潤滑油が100ppm含んだLPガスを、その通液量を変えて各活性炭に流通させたときの潤滑油の出口濃度変化を示している。この図1から判るように潤滑油の吸着能はくるみ炭と褐炭であり、他のやしがら炭や歴世炭は吸着能が低い。

【0040】図2は褐炭系活性炭A、くるみ炭B、やしがら炭Cの細孔分布を示したものであり、この図より、褐炭系活性炭Aは、50～500オングストロームの範囲に多くの細孔を有しており、くるみ炭Bも褐炭系活性炭Aに比べて低いが50～500オングストロームの範囲の細孔を有している。しかし、やしがら炭Cは、約15オングストロームの細孔が大部分であり、50～500オングストロームの範囲の細孔を有していないことが判った。

【0041】このことは、潤滑油を吸着する細孔は、50～500オングストロームの範囲のメソ孔でなされ、メソ孔分布の多い、少なくとも細孔容積が全細孔容積の5%以上の活性炭が吸着に有効であることが判った。

【0042】図3は、褐炭を原料とする活性炭のLPガスの濃度に対する吸着量の吸着曲線を示したものであり、吸着量は、褐炭系活性炭に対する吸着量（重量%）で示している。この褐炭系活性炭は、潤滑油濃度300ppmで4.7%の吸着量が得られ、高濃度域になればなるほど吸着量が上昇することがわかる。

【0043】図4は、本発明に用いる吸着塔10の例を示し、図において、11は耐圧容器からなる吸着塔本体で、塔本体11内の下部に10～30メッシュの金網などからなる多孔板12が設けられ、上部にも多孔板13が設けられて、その間に本発明の活性炭の充填層14が形成される。塔本体11の上部には上部筒15が一体に設けられ、その頂部に活性炭を充填するための上蓋16が設けられ、底部の多孔板12上の塔本体11には活性炭を排出するための排出管17が接続される。

10 【0044】塔本体11の下部にはLPガス等の液化ガスを供給する液化ガス導入管（及び再生ガス排出管）18が接続され、上部筒15には、その液化ガスの排出管19と再生ガスの導入管20が接続される。

【0045】図5は、図4に示した吸着塔10を二台用いてLPガス中の潤滑油の吸着工程と吸着後の再生及び冷却工程を交互に行う吸着装置を示したものである。

20 【0046】先ず吸着塔10A、10Bの下部の導入管（及び再生ガス排出管）18には、一対の開閉弁21、21介してLPガス導入ライン22が接続されると共に一対の開閉弁23、23を介して再生ガス排出ライン24が接続される。

【0047】吸着塔10A、10Bの上部のLPガスの排出管19には、一対の開閉弁25、25を介してLPガス排出ライン26が接続され、再生ガスの導入管20には一対の開閉弁27、27を介して再生ガス導入ライン28が接続される。

【0048】また、30は再生ガス加熱器、31は冷却器、32はブロワである。

30 【0049】この吸着装置において、例えば図でみて左側の吸着塔10Aが吸着工程で、右側が再生、冷却工程を行っているとする。

【0050】潤滑油を含むLPガスは、LPガス導入ライン22より開閉弁21を通して吸着塔10Aに入り、そこで活性炭と接触して潤滑油が吸着除去され、LPガスの排出管19より開閉弁25を介しLPガス排出ライン26より吸着処理されたLPガスとして排出される。

40 【0051】他方の吸着塔10Bでは、先ずスチーム或いは窒素ガス等の再生ガス供給ライン33から、再生加熱器30に供給されて加熱され、再生ガス導入ライン28より、開閉弁27、再生ガスの導入管20を介して吸着塔10B内に供給される。吸着塔10B内の潤滑油を吸着後の活性炭は、高温の再生ガス（300～600℃）に接することで吸着した潤滑油は離脱し、開閉弁23より再生ガス排出ライン24を介して冷却器31に導入され、そこで冷却されて、ドレン抜きライン34より、凝縮水（或いは窒素ガス）と潤滑油の混合ドレンとして排出される。

50 【0052】また、再生ガスの一部は、ライン37よりブロワ32、ライン40より再生加熱器30に戻されて加熱され、再度再生ガス導入ライン28に循環される。

【0053】この吸着塔10Bの再生が完了した場合、吸着塔10B内は再生温度（300～600℃）にあるため、吸着工程に戻す必要がある。そこでLPガス供給ライン35よりブロワ32を介し、ライン39、24より、開閉弁23を介して再生後の吸着塔10B内にLPガス等の冷却ガスを下部より供給し、ライン38を介して冷却器31に導入して冷却し、再循環ライン37を介してブロワ32に戻してLPガス供給ライン35からのLPガスと共に再循環することで、吸着塔10B内を冷却する。

【0054】図6は、図5に示した吸着装置で、実際にLPガス中の潤滑油を吸着させた時の出口LPガス中の潤滑油量を示したものである。この潤滑油の分析は、JLPGAのLPガスの蒸発残渣分試験方法に記載の質量法とガスクロマトグラフィー（FID）法によった。

【0055】吸着塔10の入口での潤滑油濃度は、4～6ppmであるが、吸着処理を行うことで、0.2ppmまで低減することができ、また1塔について90時間連続運転が可能であった。

【0056】

【発明の効果】以上要するに本発明によれば、LPガス

等の液化ガス中の潤滑油を除去するに当たり、褐炭などを原料とする水蒸気賦活炭の採用とLPガスを連続的に処理するための再生システムを組み合わせることにより、潤滑油を効率よく除去でき、高精度のLPガスを得ることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明において、活性炭の吸着能を比較した図である

【図2】本発明において、活性炭の細孔分布を示す図である。

【図3】本発明において、褐炭系活性炭の吸着曲線を示す図である。

【図4】本発明において、吸着塔の詳細を示す図である。

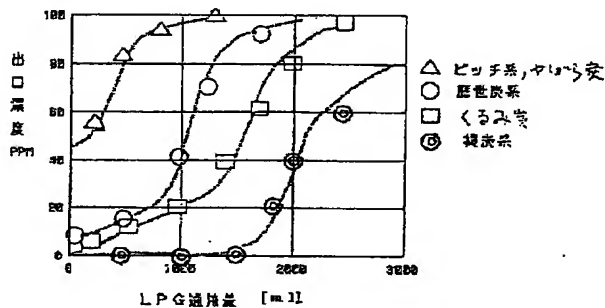
【図5】本発明において、図4の吸着塔を用いた吸着装置のフローシートを示す図である。

【図6】図5において、吸着塔出入口の潤滑油濃度の経時変化を示す図である。

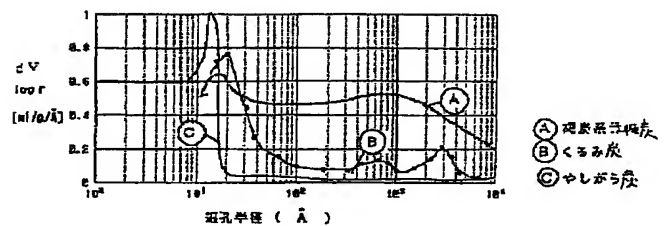
【符号の説明】

10A, 10B 吸着塔

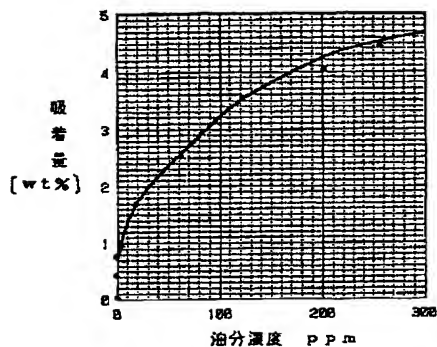
【図1】



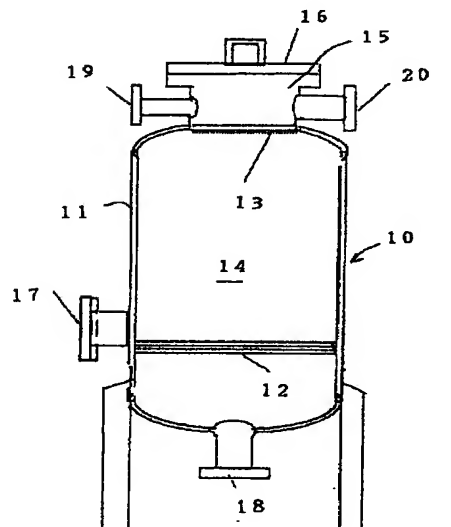
【図2】



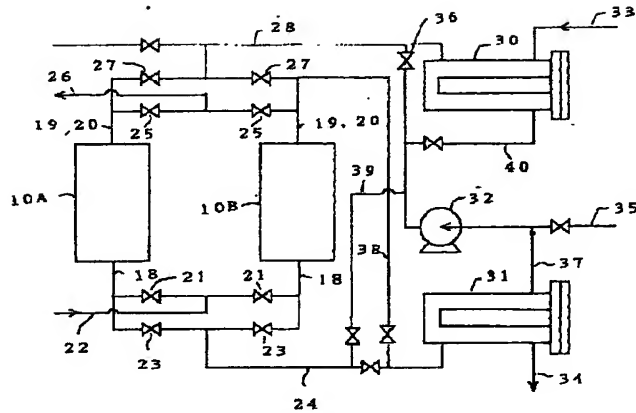
【図3】



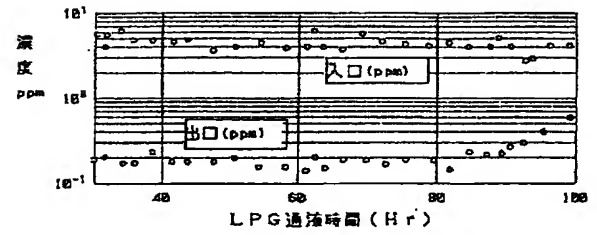
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(71)出願人 595051887
 川井 利長
 神奈川県横浜市港南区港南台7-43-12
 (72)発明者 川井 利長
 神奈川県横浜市港南区港南台7-43-12
 (72)発明者 鈴木 謙一郎
 埼玉県狭山市南入曽205-12
 (72)発明者 為井 道夫
 東京都港区芝1丁目1番1号 コスモ石油
 ガス株式会社内

(72)発明者 武石 秀夫
 東京都千代田区麹町6丁目6番 コスモエ
 ンジニアリング株式会社内
 (72)発明者 戸村 重男
 東京都中央区八重洲2丁目9番7号 株式
 会社アイ・エイチ・アイブランテック内
 (72)発明者 西塚 史郎
 東京都中央区八重洲2丁目9番7号 株式
 会社アイ・エイチ・アイブランテック内